ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS

DU BENJOIN & DE L'ACIDE BENZOÏQUE

THÈSE

PRÉSENTÉE ET SOUTENUE A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE

Le 13 *août* 1869

POUR

OBTENIR LE DIPLOME DE PHARMACIEN DE 1re CLASSE

PAR

F. Cl. WALLET

Né à Fourdrinoy, canton de Picquigny (Somme)

le 29 Avril 1843



PARIS

TYPOGRAPHIE DE CH. MARÉCHAL

16, PASSAGE DES PETITES-ÉCURIES

(Rue d'Enghien, 20)

1869

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS

DU BENJOIN & DE L'ACIDE BENZOÏQUE

THÈSE

PRÉSENTÉE ET SOUTENUE A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE

Le 13 *août* 1869

POUR

OBTENIR LE DIPLOME DE PHARMACIEN DE 1re CLASSE

PAR

F. Cl. WALLET

Né à Fourdrinoy, canton de Picquigny (Somme)

le 29 Avril 1843



PARIS

TYPOGRAPHIE DE CH. MARÉCHAL

16, PASSAGE DES PETITES-ÉCURIES

(Rue d'Enghien, 20)

1869

ADMINISTRATEURS

MM. BUSSY, directeur.
CHATIN, professeur titulaire.
CHEVALLIER, professeur titulaire.

PROFESSEUR HONORAIRE

M. CAVENTOU.

PROFESSEURS

MM. BUSSY	Chimie inorganique.
BERTHELOT	Chimie organique.
LECANU	Pharmacie.
CHEVALLIER	Id.
CHATIN	Botanique.
A. MILNE-EDWARDS	Zoologie.
N.	Toxicologie.
BUIGNET	Physique.
PLANCHON	Histoire naturelle des médicaments.

PROFESSEURS DÉLÉGUÉS DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE

MM. BOUCHARDAT.
GAVARRET.

AGRÉGÉS

MM. LUTZ.
L. SOUBEIRAN.
RICHE.
BOUIS.

MM. GRASSI.
BAUDRIMONT.
DUCOM.

Nota. — *L'École ne prend sous sa responsabilité aucune des opinions émises par les Candidats.*

A MON PÈRE — A MA MÈRE

A M. BUIGNET

PROFESSEUR DE PHYSIQUE A L'ÉCOLE DE PHARMACIE

Directeur des travaux pratiques de 2e année

A M. BAUDRIMONT

PHARMACIEN EN CHEF DE L'HOSPICE SAINTE-EUGÉNIE

Agrégé à l'Ecole de Pharmacie

A M. PERSONNE

PHARMACIEN EN CHEF DE L'HOPITAL DE LA PITIÉ

Chef des travaux chimiques et pharmaceutiques

A TOUS MES PROFESSEURS

A MES EX-MAITRES EN PHARMACIE

HOMMAGE DE RECONNAISSANCE

A M. ROGER

LICENCIÉ ÈS-SCIENCES PHYSIQUES, LICENCIÉ ÈS-SCIENCES MATHÉMATIQUES

A TOUS MES PARENTS — A MES BONS AMIS

PRÉPARATIONS

PRODUITS PHARMACEUTIQUES	PRODUITS CHIMIQUES
Poudre de Jalap.	Acide acétique radical.
Teinture de Jalap.	Acide oxalique.
Teinture de Jalap composée. Eau-de-vie allemande.	Acide benzoïque (voie humide).
Résine de Jalap.	Acide benzoïque (par sublimation).
Emulsion de résine de Jalap.	Acide tannique.

THÈSE

SUR LE

BENJOIN & L'ACIDE BENZOÏQUE





INTRODUCTION

La chimie, par des progrès incessants, dote chaque année la thérapeutique de nouveaux et nombreux composés, dont l'action sur l'économie vivante se fait apprécier d'une façon plus ou moins heureuse, ou bien trouve des moyens avantageux de préparer certains produits, connus déjà depuis longtemps, et dont l'usage médical a été sanctionné dans maintes circonstances. Elle arrive à ce dernier but, soit en partant du même corps qu'on soumet à un traitement variable, soit en partant de substances diverses qui présentent dans leur composition une corrélation plus ou moins

évidente avec le produit à l'étude, et qui, soumises à des réactions appropriées, peuvent engendrer le produit cherché, en perdant ou en s'assimilant certaine quantité d'un ou de plusieurs de leurs éléments simples..

C'est donc avec le concours de la chimie qu'un pays peut s'affranchir d'un autre en produisant lui-même des matières utiles qu'il était jadis obligé de demander à des régions privilégiées. C'est ainsi que la France, dans la détresse où l'avaient mise les guerres de la première République, trouva chez elle des ressources inépuisables en soufre, en salpêtre, en bronze que lui découvrirent des chimistes, des pharmaciens dévoués, qui surent aussi remplacer des procédés longs par des procédés expéditifs.

Dans les régions tropicales croissent des arbres qui ne sauraient s'acclimater avec succès chez nous, et qui fournissent de temps immémorial à la pharmacie, à la thérapeutique, des produits divers reconnus bienfaisants dans le traitement de certaines affections. Le benjoin dont je me propose de faire ici l'étude est au nombre de ceux-ci. Cette substance se recommande à plus d'un titre. Elle entre dans plusieurs parfums et fait partie des produits balsamiques qui constituent l'encens d'église. Elle est non-seulement employée en nature, mais on en a retiré un acide, l'acide benzoïque, qui semble remplir avantageusement certaines indications thérapeutiques. « Le benjoin est » comme le dit M. Bouchardat « un médicament excitant ou stimulant dont la manière d'agir, à petites doses, se rapproche de celle des toniques ; mais qui, à doses plus élevées, augmente notablement l'énergie des fonctions

vitales. » Le benjoin, comme les autres baumes, est appelé à partager le privilége de modifier d'une façon heureuse les maladies catarrhales et ulcéreuses des téguments internes. Le benjoin et les baumes en général jouissent aussi d'une certaine action antispasmodique et, suivant Trousseau, il y a encore indication plus positive de les prescrire dans ces mêmes affections qui s'accompagnent de symptômes nerveux. On emploie le benjoin non-seulement pour combattre les affections catarrhales pulmonaires, mais surtout dans le catarrhe de la vessie, lorsque les térébenthines irritent trop. Il agit aussi d'une façon très-efficace sur les ulcères, sur les gerçures du sein, superficielles ou profondes pourvu qu'elles ne dépendent pas d'une diathèse syphilitique.

Le benjoin, qui doit évidemment ses propriétés tant à la matière résineuse qu'à l'acide benzoïque qu'il contient, est employé sous la forme de sirop, de fumigations sèches ou aqueuses, dans les affections des organes respiratoires; mais c'est surtout sous la forme de teinture qu'il est usité, quelquefois comme pectoral, souvent comme aromate et à la préparation du lait virginal.

L'acide benzoïque lui-même est souvent employé seul comme stimulant, nervin et diaphorétique. C'est un excitant diurétique dont l'usage, sous forme de pilules, est recommandé avec succès par quelques praticiens distingués. Il paraît jouir d'une action marquée sur certains calculs et doué de la faculté de les résoudre.

Je ne me dissimule pas la difficulté très-grande du sujet que j'entreprends de traiter ici; je ferai tous mes efforts pour remplir consciencieusement la tâche que je me suis imposée.

Après avoir fait l'histoire du benjoin, je ferai celle de l'acide benzoïque. Je décrirai les divers moyens à l'aide desquels on peut se le procurer, d'abord en le retirant du benjoin, puis, en s'affranchissant de celui-ci et par suite de l'étranger, privilége qui nous a été légué par la chimie, je passerai successivement en revue les procédés à l'aide desquels on peut le produire avec des matières variées que nous trouvons en si grande abondance dans notre propre pays.



DU BENJOIN

HISTORIQUE

Le benjoin est un baume naturel à acide benzoïque, solide et d'une odeur suave D'après son étymologie, M. Fee suppose qu'il a été connu des Hébreux. Le mot *benzoe*, en effet, est un mot d'origine hébraïque, formé de *ben*, fils, et de *Jaoa*, de sorte qu'il signifierait *fils de Jaoa*, parce que, selon Garcias, l'arbre qui fournit cette substance croît à *Jaoa*, près de Samarie.

Ce baume fut attribué successivement à un *Laurus*, à un *Croton*, à un *Terminalia*, mais l'on sait parfaitement aujourd'hui, d'après les renseignements de Dryander, qu'il provient d'un aliboufier nommé le *Styrax benzoïn*, appartenant à la famille des Styracinées, qui fait partie de la classe des dicotylédones corolliflores de De Candolle. Cet arbre est assez élevé; il croît abondamment dans la partie méridionale de Sumatra, à Java et dans le royaume de Siam.

EXTRACTION ET COMMERCE DU BENJOIN

NATURE DU SUC RÉCENT

Pour obtenir le benjoin on pratique au tronc de l'arbre des incisions que l'on renouvelle de temps en temps. Le baume en

découle sous la forme d'un suc blanc qui se solidifie et se colore à l'air. Chaque arbre peut fournir par année environ 500 grammes de benjoin. On prise davantage celui qui provient des premières incisions. A Siam, on livre au commerce le benjoin tel qu'il s'est écoulé de l'arbre, c'est-à-dire sous forme de larmes séparées ou agglutinées, mais à Sumatra, on réunit le produit des incisions, on le chauffe et le coule dans des caisses, dont le poids brut varie de 50 à 150 kilogrammes.

On peut admettre que le benjoin, au moment où il vient d'être sécrété, contient deux substances liquides différentes, l'une qui a produit la partie résineuse du baume, l'autre qui, en s'oxydant, s'est transformée en acide benzoïque.

DES DIFFÉRENTES SORTES DE BENJOIN

On trouve dans le commerce deux espèces de benjoin : le benjoin de Siam et le benjoin de Sumatra.

Le benjoin de Siam est en larmes toutes détachées ou en masses formées de larmes agglutinées. Les larmes détachées sont grandes, plates, anguleuses, blanches, d'une odeur de vanille prononcée, ce qui a valu à cette sorte le nom de benjoin à odeur de vanille. Lorsque les larmes de ce benjoin sont plus petites, réunies en masses, la matière qui les agglutine est d'un brun foncé, vitreuse et transparente.

Le benjoin de Sumatra présente également deux qualités : le benjoin amygdaloïde et le benjoin commun.

Le benjoin amygdaloïde est en masses considérables, formées de larmes blanches empâtées dans une masse rougeâtre, à cassure inégale et écailleuse. Le benjoin commun est en masses rougeâtres, presque privées de larmes et contenant des débris d'écorces.

PROPRIÉTÉS DU BENJOIN

La saveur du benjoin est d'abord douce et balsamique, puis elle détermine un sentiment d'irritation à la gorge. Ce corps cède à l'eau de l'acide benzoïque et de l'huile volatile. Il est entièrement soluble dans l'alcool et dans l'éther. Il fond au feu, et dégage des vapeurs blanches abondantes qui, condensées sur un corps froid, présentent des cristaux d'acide benzoïque. C'est de cette substance qu'on retirait autrefois tout l'acide benzoïque.

COMPOSITION DU BENJOIN ET ANALYSE

Le benjoin renferme, outre de l'acide benzoïque, trois résines et une huile volatile.

Pour extraire les résines, on traite le benjoin pulvérisé par un excès d'une solution bouillante de carbonate de soude, qui s'empare de l'acide benzoïque et d'une des résines : on précipite la solution alcaline par l'acide chlorhydrique et on lave le résidu à l'eau bouillante qui s'empare de l'acide benzoïque et laisse la résine γ. Les parties non attaquées par le carbonate de soude sont formées des deux autres résines, α et β, qui sont toutes deux so-

lubles dans l'alcool, mais dont la résine α est seule soluble dans l'éther, ce qui permet de les séparer. Ces deux dernières résines se changent à l'air en la résine précédente.

M. E. Kopp a constaté que les larmes blanches sont entièrement solubles dans l'éther et contiennent de 8 à 10 pour 100 d'acide benzoïque, tandis que les parties brunes renferment les résines α et β et jusqu'à 15 pour 100 d'acide.

L'acide benzoïque paraîtrait n'être pas toujours le seul acide contenu dans le benjoin, car MM. Kolbe et Lautemann ont aussi trouvé de l'acide cinnamique dans quelques échantillons de benjoin amygdaloïde de Sumatra (*Ann. de chim. et de phys.*, t. LXIII, p. 383.)

Après avoir débarrassé le benjoin de tout l'acide benzoïque par le carbonate de soude, la résine peut encore fournir par la distillation un peu de cet acide et du phénol; mais au commencement de l'opération on recueille un peu d'une matière blanche, butyreuse, très-odorante, soluble dans les huiles volatiles, et qui paraît être la substance qui procure au benjoin sa suavité. L'acide azotique, en agissant sur la résine dans les proportions de six parties d'acide pour une de résine, détermine la formation d'une nouvelle portion d'acide benzoïque, en même temps que la formation d'acide cyanhydrique, d'hydrure de benzoïle, d'acide picrique, etc. L'acide chromique donne aussi naissance à de l'acide benzoïque et à de l'hydrure de benzoïle (E. Kopp.) D'après M. Cahours, dans la substance huileuse qu'on retire par la distillation de la résine, se trouverait de l'éther benzoïque. Pelouze considère

comme probable que cet éther provient du sucre du végétal qui, en fermentant en présence de l'acide benzoïque, a produit ce composé.

FALSIFICATION DU BENJOIN

On a introduit dans le benjoin des substances résineuses communes, et on l'a aussi introduit dans le commerce après l'avoir épuisé d'acide benzoïque, en totalité ou en partie. On reconnaît que le benjoin est pur lorsqu'il est presque entièrement soluble dans l'alcool, et qu'il ne donne à la combustion aucune odeur se rapportant à d'autres substances résineuses. Pour s'assurer qu'il n'a pas été épuisé d'acide benzoïque, on fait un essai qui consiste à extraire cet acide d'une quantité connue du produit.

Après avoir examiné le benjoin, je vais m'attacher surtout à faire l'histoire de son acide et à décrire les divers modes d'obtention de celui-ci, tant pratiques que purement scientifiques et synthétiques.



DE L'ACIDE BENZOÏQUE

$C^{14} H^6 O^4 = 122 = 4$ vol.

HISTORIQUE

L'acide benzoïque est connu depuis les premières années du dix-septième siècle. Blaise de Vigenère a donné le premier la manière de l'obtenir (1608) par la sublimation du benjoin : de là son nom de fleur ou sel de benjoin. Il fut étudié à la fin du siècle dernier par Hermstadt, Tromsdorff et Bucholz, qui prépara plusieurs benzoates. Ce sont MM. Liebig et Wœhler qui en fixèrent la composition (*Ann. de chim.*, t. LI, p. 281.) Un grand nombre de chimistes ont contribué à faire connaître les points principaux de son histoire.

SUBSTANCES QUI LE CONTIENNENT TOUT FORMÉ

L'acide benzoïque, comme je viens de le dire, existe en quantité notable dans le benjoin, mais cette substance n'est pas la seule qui le renferme, et on le trouve aussi dans le baume de tolu, le bois de Gaïac, la résine de *Xanthorrea hastilis*, et le sang-dragon, que pour cette raison M. Bouchardat place parmi les baumes. Il existe en outre dans le castoréum, les urines fermentées des herbivores, des enfants et souvent même de l'homme.

CAS OU L'ACIDE BENZOIQUE PREND NAISSANCE

Un grand nombre de réactions donnent naissance à l'acide benzoïque. On a reconnu qu'il se forme par l'oxydation à l'air de l'hydrure de benzoïle, par l'oxydation, sous l'influence de l'acide azotique, de l'hydrure de cinnamyle ou essence de cannelle ($C^{18}H^{8}O^{2}$), de l'acide cinnamique ($C^{18}H^{8}O^{4}$), du cumène ($C^{18}H^{12}$). Lorsqu'on oxyde le cumène, le toluène ou benzoène ($C^{14}H^{8}$) par un mélange de bichromate de potasse et d'acide sulfurique, on obtient encore de l'acide benzoïque. Le chlorure de benzoïle ($C^{14}H^{5}O^{2},Cl$) mis en contact avec l'eau le donne immédiatement par une décomposition analogue à celle du perchlorure de phosphore. Le benzonitrile ou éther benzocyanhydrique ($C^{14}H^{5}Az$) traité par la potasse donne de l'acide benzoïque qui s'unit à la potasse pendant qu'il se dégage de l'ammoniaque. L'acide hippurique contenu dans les urines des herbivores se dédouble spontanément, sous l'influence des ferments azotés naturels ou de l'acide chlorhydrique bouillant en acide benzoïque et en glycolamine. L'oxydation de l'alcool benzylique, du chlorure et de l'acétate de benzyle le produit également. Enfin il s'en produit encore dans la réaction très-complexe d'un mélange de peroxyde de manganèse et d'acide sulfurique sur la caséine ou sur la gélatine, et dans la distillation et la réduction de l'acide quinique par l'iodure de phosphore.

GÉNÉRALITÉS SUR LES ACIDES DE LA SÉRIE BENZOÏQUE

L'acide benzoïque fait partie de la série des acides aromatiques, dont il est le type, et dont la formule générale est $C^{2n}H^{2n-8}O^{4}$.

On ne connaît encore de cette série que les trois termes suivants :

L'Acide benzoïque...............	$C^{14} H^{6} O^{4}$
— toluique.................	$C^{16} H^{8} O^{4}$
— cuminique..............	$C^{20} H^{12} O^{4}$

Ces acides correspondent aux alcools $C^{2n} H^{2n-6} O^{2}$, dont l'alcool benzoïque est le type. Ils sont monobasiques et ont les propriétés générales de l'acide acétique et de ses homologues.

Plusieurs de leurs sels, soumis à l'action de la chaleur en présence de l'hydrate de chaux, donnent des carbures d'hydrogène de la formule $C^{2n} H^{2n-6}$, et dont la benzine ($C^{12} H^{6}$) est le type.

D'après la théorie unitaire, les acides de la série benzoïque sont des acides contenant un radical hypothétique dont la formule générale est $C^{2n} H^{2n-9} O^{2}$, et leur formule générale est

$$\left.\begin{matrix} C^{2n} H^{2n-9} O^{2} \\ H \end{matrix}\right\} O^{2}$$

Ils correspondent aux alcools à radical $C^{2n} H^{2n-7}$, dont ils dérivent par oxydation. On considère alors l'acide benzoïque comme contenant un radical nommé benzoïle ($C^{14} H^{5} O^{2}$) et on lui donne la formule

$$\left.\begin{matrix} C^{14} H^{5} O^{2} \\ H \end{matrix}\right\} 2O$$

D'après la même théorie, l'essence d'amandes amères, dont un équivalent d'hydrogène peut être remplacé par un équivalent d'un autre corps, et qui devient acide benzoïque en absorbant 2 équi-

valents d'oxygène, devient de l'hydrure de benzoïle, et sa formule s'écrit

$$\left.\begin{matrix} C^{14}\,H^{5}\,O^{2} \\ H \end{matrix}\right\}$$

De même la benzine devient de l'hydrure de phényle et on l'écrit

$$\left.\begin{matrix} C^{12}\,H^{5} \\ H \end{matrix}\right\}$$

La série homologue benzoïque comprend les principaux types suivants, qui sont isologues des types correspondants dérivés de l'alcool ordinaire.

	Formules dualistiques	Formules unitaires
Alcool benzoïque.......	$C^{14}\,H^{8}\,O^{2}$	$\left.\begin{matrix} C^{14}\,H^{7} \\ H \end{matrix}\right\} O^{2}$
Aldéhyde benzoïque......	$C^{14}\,H^{6}\,O^{2}$	$\left.\begin{matrix} C^{14}\,H^{5}\,O^{2} \\ H \end{matrix}\right\}$
Acide benzoïque........	$C^{14}\,H^{6}\,O^{4}$	$\left.\begin{matrix} C^{14}\,H^{5}\,O^{2} \\ H \end{matrix}\right\} 2\,O$
Éther benzoïque........	$C^{14}\,H^{7}\,O$	$\left.\begin{matrix} C^{14}\,H^{7} \\ C^{14}\,H^{7} \end{matrix}\right\} 2\,O$

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES

L'acide benzoïque est cristallisé en lamelles ou en aiguilles nacrées, flexibles, transparentes et incolores. Lorsqu'il est chimiquement pur, il est tout à fait inodore et, si celui qu'on extrait du benjoin par sublimation présente une faible odeur de vanille, c'est qu'il contient une trace d'huile volatile. Il exige pour se dissoudre 200 fois son poids d'eau froide et seulement 12 parties d'eau à 100°. L'alcool et l'éther le dissolvent avec une grande facilité; les huiles

grasses et les huiles volatiles le dissolvent également bien. Il fond à 121° 4 en donnant un liquide transparent, se sublime dès la température de 145° et bout à 249° sous une pression de 760 millimètres. La densité de sa vapeur a été trouvée égale à 4,27 par Mitscherlich. Ses vapeurs irritent la gorge et provoquent la toux.

CARACTÈRES CHIMIQUES DE L'ACIDE BENZOIQUE

ET ACTION DES DIVERS AGENTS SUR LUI

L'acide benzoïque jouit de la propriété de rougir le tournesol à la manière des acides forts. Il brûle avec une flamme blanche fuligineuse. On pourrait le confondre avec l'acide cinnamique, qui présente avec lui une grande analogie de caractères; mais, lorsqu'on fait agir l'acide azotique étendu ou l'acide chromique sur chacun de ces deux acides, l'acide benzoïque n'est pas attaqué, tandis que l'acide cinnamique est transformé en hydrure de benzoïle. On reconnaît encore cet acide à l'aide des réactifs. L'*acétate de plomb* ne le précipite pas immédiatement lorsqu'il est libre, mais il précipite des flocons blancs dans la solution des benzoates à base d'alcali. L'*azotate d'argent* forme dans celle-ci un précipité blanc caillebotté, soluble dans l'eau bouillante, et qui se dépose par le refroidissement en paillettes. Le *perchlorure de fer* précipite en jaune clair la solution des benzoates.

J'ai dit tout à l'heure que l'acide azotique étendu n'attaque pas l'acide benzoïque ; cependant lorsqu'on traite celui-ci par un excès d'acide azotique concentré bouillant, jusqu'à ce qu'il cesse

de se dégager du bioxyde d'azote, on obtient de l'acide nitrobenzoïque, dont la formule est $C^{14} H^5 (AzO^4) O^4$, qui se dépose dans la liqueur refroidie et qu'on purifie par des cristallisations répétées dans l'eau.

Suivant Mitscherlich, l'acide benzoïque se dissout dans l'acide sulfurique ordinaire, d'où l'eau le précipite inaltéré; mais cet acide fumant le transforme en acide sulfobenzoïque.

Si, dans un mélange d'acide sulfurique concentré et d'acide nitrique fumant chauffé à 60°, on projette de petites quantités d'acide benzoïque fondu; si, dès que la dissolution est complète, l'on chauffe doucement jusqu'à ce que la liqueur commence à se troubler et qu'ensuite on y ajoute de l'eau, il se forme par le refroidissement des flocons jaunâtres qui blanchissent par des lavages répétés avec de l'eau jusqu'à ce que celle-ci cesse d'être acide. Ces flocons sont de l'acide binitrobenzoïque dont la formule est $C^{14} H^4 (AzO^4)^2 O^4$, qu'on fait ensuite cristalliser dans l'alcool.

Dans les actions précédentes, 2 équivalents d'hypoazotide se sont successivement substitués à 2 équivalents d'hydrogène. De même lorsqu'on fait réagir le chlore, le brome ou l'iode sur l'acide benzoïque, plusieurs équivalents d'hydrogène sont susceptibles d'être successivement remplacés par un, deux, trois équivalents de ces corps, et on obtient des acides mono, bi, trichlorobenzoïques, mono, bi, tribromobenzoïques, etc.; mais en opérant ainsi on obtient un mélange des acides plus ou moins chlorés ou plus ou moins bromés, qu'on ne peut séparer les uns des autres et pour les obtenir séparément, il faut avoir recours à des moyens particuliers.

Si l'on fait agir le perchlorure de phosphore à l'aide d'une légère élévation de température sur l'acide benzoïque, la réaction donne lieu à la formation de chlorure de benzoïle ($C^{14} H^{5} O^{2} Cl$) et c'est le mode ordinaire de préparation de ce corps, qui est liquide, incolore, d'une odeur extrêmement irritante, brûle avec une flamme fuligineuse bordée de vert, et dont on se sert directement ou indirectement pour préparer l'anhydride benzoïque ($C^{28} H^{10} O^{6}$).

Une température de 360° détermine la combinaison de l'acide benzoïque avec l'éther hydrique et la formation d'éther benzoïque. On emploie de l'éther hydrique parfaitement lavé et desséché, et l'on opère dans des tubes clos extrêmement résistants. On obtient ainsi en éther benzoïque les 3/10 de l'acide benzoïque employé (Berthelot, t. I, p. 128). Cet éther est en tout semblable à celui qu'on obtient à une température beaucoup moins forte, lorsqu'on fait réagir le même acide et l'alcool l'un sur l'autre en présence de l'acide chlorhydrique. Traité par la potasse et l'eau, il reproduit de l'acide benzoïque et, au lieu d'éther hydrique, un liquide volatil, inflammable, doué d'une odeur et d'un goût caractéristiques, soluble en toutes proportions dans l'eau et s'en séparant par l'addition de carbonate de potasse; enfin susceptible de développer l'odeur de l'éther butyrique au contact d'une goutte d'un mélange d'acides sulfurique et butyrique, caractères qui appartiennent tous à l'alcool.

L'acide benzoïque est susceptible d'éprouver des modifications plus grandes, et lorsqu'on le distille en présence d'un excès de

chaux ou de baryte caustique, il se dédouble en acide carbonique et en benzine, ainsi que le montre l'égalité ci-dessous :

$$C^{14}H^{6}O^{4} + 2CaO = 2CaO,CO^{2} + C^{12}H^{6}.$$

Le même dédoublement a lieu lorsqu'on dirige des vapeurs de cet acide sur de la pierre ponce portée au rouge, ou lorsqu'on distille un mélange de 1 partie de cet acide et de 5 parties de pierre ponce grossièrement pulvérisée. Cependant si l'on chauffe trop le mélange, il se forme de la naphtaline ($C^{20}H^{8}$), des substancss empyreumatiques, et il reste un résidu de charbon. Il se produit de même de la benzine quand les vapeurs d'acide benzoïque passent sur du fer chauffé au rouge (*Ann. de chim. et de phys.*, t. 66, p. 99).

FALSIFICATION DE L'ACIDE BENZOIQUE. — ESSAI

L'acide benzoïque peut être adultéré avec de l'acide hippurique, du sucre et toute substance fixe, telle que l'asbeste, le carbonate et le sulfate de chaux. Il peut aussi contenir de l'acide cinnamique.

On doit s'assurer d'abord qu'il ne contient pas de substance fixe, soit en le volatilisant, soit en le traitant par l'alcool, opérations qui ne doivent laisser aucun résidu. Dans le cas où l'on aurait un résidu, on déterminerait ensuite la nature de celui-ci. Si l'acide benzoïque avait été mélangé de sucre, en y ajoutant quelques gouttes d'acide sulfurique, on déterminerait une coloration brune. On reconnaîtrait qu'il contient de l'acide hippurique, soit

par l'application de la chaleur qui provoquerait une coloration rougeâtre, soit par l'addition de quelques gouttes d'acide azotique, puis d'ammoniaque, qui lui ferait prendre une couleur pourpre. De plus, la dissolution éthérée d'un tel acide évaporée à siccité, donne un résidu blanc qui dégage de l'ammoniaque au contact de la potasse caustique. L'acide cinnamique, ainsi que je l'ai déjà dit, est seul attaqué par l'acide azotique étendu. Sa présence est aussi rendue manifeste par l'odeur d'amandes amères qui se dégage en distillant ce corps avec un mélange d'acide sulfurique dilué et de bichromate de potasse.

PRÉPARATION DE L'ACIDE BENZOÏQUE

I

SES MODES D'OBTENTION DU BENJOIN

1° Un premier mode de préparation de cet acide est celui qui consiste à sublimer le benjoin et qui est dit par sublimation. Autrefois, on chauffait le benjoin pulvérisé seul (Mohr), aujourd'hui on le chauffe mélangé à son poids de sable. L'opération se fait dans un vase plat en fonte ou en tôle, que l'on recouvre d'un diaphragme de papier buvard, que l'on colle sur les bords ; on fixe ensuite au-dessus et à l'aide d'une ficelle un cône en carton, dont la pointe doit être fermée, et l'on dispose l'appareil sur une plaque métallique recouverte d'un peu de sable, qu'on expose pendant trois ou quatre heures à un feu modéré de charbon, enfin on laisse refroidir. Les vapeurs d'acide benzoïque filtrent à travers le papier buvard, qui arrête les produits empyreumatiques, et vont cristalliser sur les parois intérieures du chapiteau en aiguilles d'un aspect satiné. Le diaphragme de papier empêche en outre l'acide sublimé de retomber dans le vase contenant le benjoin, et la plaque métallique favorise la répartition plus égale de la chaleur. En chauffant le résidu après l'avoir mêlé de nouveau, on peut encore retirer une petite quantité de produit. Par ce procédé, on n'obtient que quarante à quarante-cinq grammes d'acide d'un kilo de benjoin, parce que cet acide n'est volatil que dans les produits de sa

propre décomposition et que la présence des matières résineuses qui l'accompagnent dans le benjoin gêne sa vaporisation. On est guidé dans la conduite de l'opération par les vapeurs blanches qui se dégagent par une petite ouverture qu'il convient de laisser au sommet du cône.

Lorsque ces vapeurs sont abondantes, on ralentit le feu. On l'active lorsqu'elles sont peu apparentes.

2° Un procédé plus avantageux est celui donné par Scheele et dit par précipitation. Il consiste à produire d'abord du benzoate de chaux, sel soluble dans vingt parties d'eau froide et dans beaucoup moins d'eau bouillante, d'où on précipite ensuite l'acide benzoïque par un autre acide. On triture ensemble du benjoin en poudre avec de l'hydrate de chaux, on délaye le mélange dans de l'eau qu'on ajoute par petites portions successives et l'on fait bouillir en agitant afin de maintenir le benjoin et la chaux en suspension. Au bout d'une demi heure, on laisse déposer, on filtre pour séparer le résinate de chaux formé et on épuise deux fois le résidu par une nouvelle quantité d'eau bouillante. On filtre ces nouvelles liqueurs et on les réunit à la première. On concentre le tout. Alors on ajoute un excès d'acide chlorhydrique et on laisse refroidir. Par le refroidissement, l'acide benzoïque cristallise et comme il contient encore une légère quantité de résine, on le purifie, soit par la sublimation, soit par une nouvelle cristallisation dans l'eau.

La chaux a ici un avantage sur les autres alcalis, parce que le résinate de chaux est peu soluble et se dépose dans la liqueur.

Cependant celle-ci en retient une petite partie et quelques personnes, avant de la traiter par l'acide chlorhydrique, la fait traverser par un courant d'acide carbonique, qui précipite la chaux du résinate et la résine, tandis qu'il est sans action sur le benzoate de chaux.

Ce procédé est plus avantageux en effet, car 1 kilo de benjoin donne environ 190 grammes d'acide benzoïque, beaucoup plus par conséquent que par le procédé précédent.

3° On a aussi proposé d'extraire l'acide benzoïque du benjoin à l'aide du carbonate de soude, et par ce procédé on a retiré 140 grammes d'acide de 1,000 grammes de benjoin. On forme une pâte liquide avec du benjoin finement pulvérisé, un quart de son poids de carbonate de soude et une quantité d'eau suffisante. On traite ensuite par une grande quantité d'eau pour dissoudre le benzoate de soude formé et l'on en sépare l'acide benzoïque par une addition convenable d'acide sulfurique.

4° En employant le procédé suivant, on peut retirer 180 grammes d'acide benzoïque de 1,000 grammes de benjoin. On traite le benjoin par trois fois son poids d'alcool à 75° centésimaux et on ajoute à la teinture une solution de carbonate de soude dans huit parties d'eau, jusqu'à ce que l'acide benzoïque soit saturé. On ajoute à la fin deux parties d'alcool et on sonmet le liquide décanté à la distillation pour séparer la plus grande partie de l'alcool. La résine qui était dissoute dans la liqueur alcoolique se sépare, et il ne reste en dissolution que le benzoate de soude, qu'on décompose par l'acide sulfurique. Par le refroidissement, l'acide benzoïque se dépose presque complètement.

5° On doit aussi à M. Wœhler un procédé qui consiste à faire passer l'acide du benjoin à l'état d'éther benzoïque, d'où on le retire ensuite. On dissout à chaud le benjoin pulvérisé dans l'alcool concentré et on ajoute à la liqueur de l'acide chlorhydrique jusqu'à ce que la résine soit précipitée. On soumet alors le mélange à la distillation, et quand il devient assez consistant pour ne plus distiller, on ajoute de l'eau et on continue l'opération tant qu'il passe de l'éther benzoïque ($C^4 H^5 O, C^{14} H^5 O^3$). On décompose enfin celui-ci par la potasse, qui donne lieu à la formation d'alcool et de benzoate de potasse, et on précipite l'acide benzoïque de celui-ci par l'acide chlorhydrique. Dans ce procédé, il y a éthérisation par voie indirecte. On peut admettre que l'acide chlorhydrique forme d'abord de l'éther chlorhydrique ($C^4 H^5 Cl$) qui, en présence de l'acide benzoïque contenu dans le benjoin, produit l'éther composé. L'acide benzoïque obtenu par ce procédé doit évidemment être très pur.

II

ACIDE BENZOIQUE RETIRÉ DES URINES DES HERBIVORES

Avant de parler de l'extraction de l'acide benzoïque des urines, il n'est pas inopportun de faire remarquer ici un fait curieux, qui consiste en ce que l'acide hippurique que les urines fraîches contiennent provient de l'acide benzoïque lui-même, qui a été ingéré, ou qui s'est formé dans l'économie elle-même, et qui a été transformé ensuite en celui-là par le travail des sécrétions. Le régime alimentaire a ici une influence marquée puisque la

quantité d'acide hippurique en dépend. Les fruits l'augmentent beaucoup et notamment les myrtilles rouges (*vaccinium vitis idœa*) et les baies de ronce des marais (*Yubus chamœmorus*). Ces fruits, cependant, ne renferment pas d'acide benzoïque, mais ils contiennent de l'acide quinique ($C^{14}H^{12}O^{12}$) qui se transforme dans l'économie en acide benzoïque, d'une façon analogue à celle dont M. Hautemann en a fait expérimentalement la transformation, et qui est ensuite éliminé à l'état d'acide hippurique.

L'extraction de l'acide benzoïque des urines se fait surtout en Allemagne. D'après M. Boussingault, 1 litre d'urine de cheval peut fournir 3 gr. 8 d'acide hippurique et un litre d'urine de vache peut en donner 13 grammes. Il paraît démontré que l'urine de ces animaux renferme quelquefois, au moment même où elle sort de la vessie, de l'acide benzoïque.

On peut d'abord retirer l'acide hippurique des urines fraîches, et transformer celui-ci ensuite en acide benzoïque. Cette transformation s'opère facilement lorsqu'on fait bouillir une dissolution de cet acide en présence des acides énergiques, tels que l'acide azotique, l'acide chlorhydrique, l'acide oxalique, etc. Ces acides déterminent la fixation de 2 équivalents d'eau sur l'acide hippurique, qui se dédouble ensuite en acide benzoïque et en sucre de gélatine ou glycocolle.

$$C^{18}\,H^{8}\,Az\,O^{5},\,HO + 2\,HO = C^{14}\,H^{5}\,O^{3},\,HO + \underbrace{C^{4}\,H^{5}\,Az\,O^{4}}_{\text{glycocolle}}$$

Lorsqu'on fait bouillir une dissolution d'acide hippurique avec de l'acide sulfurique et du bioxyde de manganèse, il se

dégage de l'acide carbonique et si l'on filtre la liqueur bouillante, elle laisse déposer par le refroidissement des cristaux abondants d'acide benzoïque tandis qu'elle retient en dissolution du sulfate d'ammoniaque et du sulfate de manganèse.

L'hypochlorite de chaux peut aussi opérer le dédoublement de l'acide hippurique en acide benzoïque et glycocolle.

Industriellement, on ne se donne pas la peine de préparer l'acide hippurique et l'on abandonne d'abord les urines à la putréfaction. Sous l'influence des ferments azotés naturels, l'acide hippurique se dédouble spontanément en acide benzoïque et en glycocolle. On peut alors saturer ce dernier acide par un lait de chaux, filtrer et évaporer, puis précipiter par l'acide chlorhydrique l'acide benzoïque, qu'on purifie ensuite. Mais ce procédé est insalubre et on a recours au suivant, donné par Morel. On fait dissoudre à froid dans l'urine 10 0/0 de son poids de sel marin ou des résidus salins riches en chlorure de sodium qui proviennent des raffineries de salpêtre. Dans ce milieu, l'acide hippurique est en grande partie insoluble quand on vient de le mettre en liberté par l'acide chlorhydrique. On extrait l'acide commercial du précipité filtré sur laine par les traitements ordinaires

L'acide benzoïque, provenant de l'acide hippurique, possède une odeur urineuse désagréable qu'on amoindrit notablement en le sublimant avec un peu de benjoin.

III

PRÉPARATION DE L'ACIDE BENZOIQUE AVEC LE BENZOÈNE

Le goudron de houille renferme, entre autres produits, un carbure d'hydrogène nommé toluène ou benzoène ($C^{14} H^{8}$), dont le point d'ébullition est entre 108° et 110°, et qui se trouve dans la benzine du commerce, de laquelle on peut l'extraire par la distillation fractionnée en ne recueillant que les portions qui distillent entre 108° et 115°.

On se procure aujourd'hui industriellement l'acide benzoïque en oxydant le chlorure de benzyle ou benzoène monochloré, qu'on obtient en distillant le benzoène dans un courant de chlore sec et recueillant à part les derniers produits plus denses que l'eau. Les produits moins denses que l'eau, traités ensuite de la même manière, fournissent encore une nouvelle quantité du même corps.

Pour oxyder le benzoène monochloré, on met en ébullition pendant quelques heures 1 partie de cette substance avec 1 partie d'acide azotique à 27° étendu de 10 parties d'eau dans un ballon communiquant avec un réfrigérant de Liebig à reflux Il se dégage d'abondantes vapeurs nitreuses, tandis qu'une partie de l'oxygène de l'acide azotique se fixe sur le benzoène et donne naissance à de l'acide benzoïque et à de l'hydrure de benzoïle. Les réactions peuvent être ainsi représentées :

POUR L'ACIDE BENZOIQUE :

$$C^{14} H^{7} Cl + 4 (Az\, O^{5}\, HO) = C^{14} H^{6} O^{4} + 4 (Az\, O^{4}) + 4 (HO) + 4 (HCl)$$

POUR L'HYDRURE DE BENZOILE :

$$C^{14} H^7 Cl + 2 (Az O^5, HO) = C^{14} H^6 O^2 + 2 (Az O^4) + 2 (HO) + 2 (HCl)$$

(Bulletin de la Société chim., t. 7, p. 105, 1867).

Les produits supérieurs de la chloruration du benzoène à chaud donnent aussi de l'acide benzoïque lorsqu'on les oxyde, soit par l'acide azotique, soit par l'azotate de plomb. L'acide benzoïque ainsi obtenu possède nécessairement une odeur d'essence d'amandes amères qu'il perd en partie si on le laisse exposé à l'air.

IV

PRÉPARATION DE L'ACIDE BENZOIQUE

PAR L'ACIDE PHTALIQUE

Dans la distillation de la houille, il se forme également un carbure d'hydrogène appelé naphtaline, dont la formule est $C^{20} H^8$, qui distille entre 212° et 220° et qui cristallise en grande partie dans les tuyaux de condensation des usines à gaz. Ce corps donne de nombreux produits de substitution parmi lesquels se trouve le quadrichlorure de naphtaline ($C^{20} H^4 Cl^4$), qui est cristallisé, fusible à 106°, et qui, traité par l'acide azotique bouillant, se convertit en acide phtalique ($C^{16} H^4 O^6$, 2HO), qui est bibasique et qui se dépose par refroidissement dans la liqueur concentrée en cristaux légèrement jaunâtres.

MM. P. et E. Depoully préparent maintenant l'acide benzoïque avec cet acide. Il suffit pour cela de chauffer pendant quelques heures à une température de 330° à 350° et à l'abri d'une

trop grande quantité d'air, un mélange de phtalate neutre de chaux et d'hydrate de chaux, dans les proportions de 2 équivalents du premier pour 1 équivalent du second. Dans cette opération, le phtalate se transforme entièrement en carbonate et en benzoate de chaux, comme le montre l'égalité ci-dessous :

$$(CaO)^2, C^{16} H^4 O^6 + CaO, HO = CaO, C^{14} H^5 O^3 + 2 (CaO, CO^2)$$

(Bulletin de la Société chim., 1865, t. III, p. 163.)

V

OXYDATION DE L'ESSENCE D'AMANDES AMÈRES

L'essence d'amandes amères porte souvent le nom d'hydrure de benzoïle, et on la désigne par la formule $C^{14} H^5 O^2, H$. On la considère comme formée par un équivalent d'hydrogène uni à un équivalent d'un radical hypothétique, le benzoïle. En effet, un équivalent d'hydrogène peut être remplacé par un équivalent d'un autre corps, chlore, brome, iode, soufre, cyanogène.

Cette essence, telle qu'on la retire du tourteau d'amandes amères, n'y préexiste pas, mais s'y produit par digestion dans l'eau, et est due à l'influence d'un ferment nommé synaptase sur un glucoside, l'amygdaline.

Par toutes ses réactions l'essence d'amandes amères est l'aldéhyde de l'alcool benzoïque. Comme toutes les aldéhydes, elle se forme par la distillation sèche d'un mélange équimoléculaire de benzoate et de formiate de chaux (Piria).

$$CaO, C^{14} H^5 O^3 + CaO, C^2 HO^3 = 2 (CaO, CO^2) + C^{14} H^6 O^2$$

J'ai déjà indiqué tout à l'heure une réaction qu'on peut utiliser pour la préparer, et qui est due à l'oxydation indirecte du benzoène (page29).

Cette essence exposée à l'air ou bien à l'influence d'un corps oxydant, tel que l'acide azotique, absorbe 2 équivalents d'oxygène et forme de l'acide benzoïque.

$$C^{14} H^6 O^2 + O^2 = C^{14} H^6 O^4$$

La potasse oxyde aussi l'essence d'amandes amères, en formant de l'acide benzoïque; mais il y a deux cas :

Si l'on fait tomber l'essence dans la potasse fondue, il se forme du benzoate de potasse avec dégagement d'hydrogène.

$$C^{14} H^6 O^2 + KO, HO = KO, C^{14} H^5 O^3 + H^2$$

Si l'on met l'essence au contact d'une solution de potasse dans l'alcool à l'abri de l'air, il se forme encore du benzoate de potasse; mais en même temps on obtient de l'alcool benzoïque ($C^{14} H^8 O^4$) et c'est un des modes de préparation de cet alcool qui, du reste, peut reproduire l'aldéhyde et l'acide correspondant à la manière des alcools.

$$2\,(C^{14} H^6 O^2) + KO, HO = KO, C^{14} H^5 O^3 + \underbrace{C^{14} H^8 O^2}_{\text{Alcool benzoïque}}$$

Je ne puis passer ici sous silence un corps découvert par MM. Robiquet et Boutron et qu'ils ont nommé benzoïne. Cette substance est isomérique avec l'essence d'amandes amères, cristallise en prismes incolores, transparents, inodores, insipides. On lui donne souvent une formule double de celle de l'hydrure de benzoïle, parce qu'elle ne se comporte pas comme celle-ci lors-

qu'on la traite par le chlore. En effet, au lieu de perdre de l'oxygène qui serait remplacé par du chlore, elle perd un équivalent d'hydrogène et forme un nouveau corps, le benzyle ($C^{14} H^5 O^2$), qui a la composition du radical nommé benzoïle, mais qui ne reproduit aucune des combinaisons benzoïques. Cette substance, en passant dans un tube chauffé au rouge, éprouve une modification isomérique et devient essence d'amandes amères, comme celle-ci se modifie en benzoïne si on la traite par une solution faible et alcoolique de cyanure de potassium. On ne s'est pas encore rendu compte de cette action. M. Zinin a montré que ce corps se forme dans l'essence d'amandes amères sous l'influence de l'acide cyanhydrique qu'elle contient.

Cette benzoïne, fondue avec de la potasse, donne encore de l'acide benzoïque qui s'unit à l'alcali en même temps qu'il se dégage de l'hydrogène.

$$C^{28} H^{12} O^4 + KO, HO = 2 (KO, C^{14} H^5 O^3) + H^4$$

VI

SYNTHÈSES DE L'ACIDE BENZOIQUE

Notre honorable et savant professeur, M. Berthelot, qui a imprimé à la chimie synthétique un si grand élan, admettait il y a quelques années que, pour opérer la synthèse totale de l'alcool benzylique, il suffirait de former de toutes pièces de l'acide benzoïque et s'exprimait en ces termes :

« Ce but n'a pas encore été atteint, mais on peut en pressen-

tir la réalisation; elle serait fondée par l'emploi de deux composés, à savoir : La benzine et le phénol ($C^{12} H^{6} O^{2}$)

Changer la benzine. . . . . . . $C^{12} H^{6}$
En acide benzoïque. . . . . . . $C^{14} H^{6} O^{4}$

C'est le même problème que changer le
gaz des marais. . . . . $C^{2} H^{4}$
En acide acétique. . . . . $C^{4} H^{4} O^{4}$

Or, ce dernier problème est résolu, il suffit
de changer le gaz des marais. . . . $C^{2} H^{4}$
En alcool méthylique. . . . . . . $C^{2} H^{4} O^{2}$

Ce que l'on sait faire, puis de préparer
l'éther méthylcyanhydrique.. . . $C^{2} H^{3} Cy$

Ce dernier corps, décomposé par la potasse, fournit l'acide acétique lui-même.

Il suffirait donc de changer la benzine. . . $C^{12} H^{6}$
En alcool benzénique. . . . . . . $C^{12} H^{6} O^{2}$

Puis de produire l'éther cyanhydrique
correspondant. . . . . $C^{12} H^{5} Cy$

Pour parvenir à former l'acide benzoï-
que. . . . . $C^{14} H^{6} O^{4}$

Mais cet alcool benzénique est encore inconnu. A la vérité, il existe un composé isomère, le phénol, doué de propriétés un peu différentes. Son dérivé cyanhydrique, isomère avec l'éther précédent, se prêterait peut-être à la synthèse de l'acide benzoïque. »

On est récemment arrivé à faire la synthèse de l'acide benzoïque par deux procédés différents en partant de la benzine.

1° M. Harnitz Harnitzki dirige un courant de gaz oxychlorure de carbone (CoCl) dans une cornue chauffée, exposée aux rayons du soleil, et que traversent des vapeurs de benzine. Les deux corps se combinent en donnant du chlorure de benzoïle ($C^{14} H^5 O^2 Cl$) et de l'acide chlorhydrique, comme le montre cette égalité :

$$C^{12} H^6 + 2 \text{ (CoCl)} = C^{14} H^5 O^2 Cl + HCl$$

(Bulletin de la Société chim., 1864.)

Le chlorure de benzoïle, traité ensuite par l'eau, donne de l'acide benzoïque ainsi que je l'ai déjà dit.

2° Lorsqu'on chauffe au bain-marie pendant vingt-quatre à quarante-huit heures un ballon à long col, muni d'un réfrigérant ascendant, et contenant un mélange de benzine monobromée dissoute dans de la benzine et des fragments de sodium, il se forme du benzoate de soude, si on fait passer un courant d'acide carbonique dans le ballon pendant toute l'opération. On traite par l'eau, qui laisse les produits secondaires de consistance oléagineuse et s'empare du benzoate de soude. La réaction a lieu d'après l'équation :

$$C^{12} H^5 Br + 2 Na + 2 CO^2 = NaBr + NaO, C^{14} H^5 O^3$$

Cette réaction est générale et a été appliquée à la synthèse de l'acide toluique (kekulé). (*Bull. de la Soc. chim.* 1866.)

CONCLUSION

On voit par ce qui précède qu'on peut produire maintenant l'acide benzoïque, par suite ses dérivés, ainsi que l'essence d'amandes amères, en partant de la benzine elle-même. Si l'on considère que M. Berthelot fait la synthèse de cette substance en tricondensant l'acétylène ($C^4 H^2$), corps qu'il a également obtenu synthétiquement en combinant le carbone et l'hydrogène à l'aide de la chaleur développée par la lumière électrique, on voit enfin qu'en partant des éléments simples eux-mêmes, carbone et hydrogène, on peut arriver à former successivement des composés hydrocarbonés dont l'équivalent augmente, et en oxydant ceux-ci, obtenir les corps les plus complexes, comme ceux de la série benzoïque.

Vu, bon à imprimer,
Le Directeur de l'Ecole de Pharmacie,
BUSSY.

Vu, et permis d'imprimer,
Le Vice-Recteur de l'Académie de Paris,
A. MOURIER.



Paris. — Typ. Ch. Maréchal, 16, passage des Petites-Écuries.